BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS DES HYDRASTINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

VORGELEGT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH ALEXANDER-UNIVERSITÄT

ZU ERLANGEN

BEHUFS

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VON

FRIEDRICH WILHELM

AUS OBERLAHNSTEIN A/RHEIN.

HALLE A. S.

GEBAUER-SCHWETSCHKE'SCHE BUCHDRUCKEREI.

1888.

BEITRÄGE

ZUR

KENNTNISS DES HYDRASTINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

VORGELEGT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH ALEXANDER-UNIVERSITÄT

ZU ERLANGEN

BEHUFS

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VON

FRIEDRICH WILHELM

AUS OBERLAHNSTEIN A/RHEIN.

HALLE A. S.

GEBAUER-SCHWETSCHKE'SCHE BUCHDRUCKEREI.

1888.

MEINEM HOCHVEREHRTEN VATER,

DEM HERRN

APOTHEKER FRIEDRICH WILHELM

IN OBERLAHNSTEIN A. RHEIN,

IN KINDLICHER DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Das Hydrastin wurde im Jahre 1851 von Duvans[1]) in der Wurzel von Hydrastis canadensis L., einer im nördlichen Amerika einheimischen Ranunculacee, entdeckt, ohne dass jedoch in der zugänglichen Literatur nähere Angaben, weder über die Art der Gewinnung, noch über die chemische Natur dieses Körpers bekannt geworden sind.

Nachdem Kraut zuerst auf Grund seiner Elementaranalysen diesem neuen Alkaloide die Formel $C_{22}H_{23}NO_6$ zuertheilt hatte, beschäftigten sich Perrins[2]) und Mahla[3]) in den Jahren 1862 und 1863 ebenfalls mit der Untersuchung der Hydrastinswurzel und wiesen zuerst das Vorkommen von Berberin in derselben nach.

Von Perrins rührt auch der Name Hydrastin für die neue Base her.

Mahla bestätigte die von Kraut aufgestellte Formel und stellte das salzsaure Salz, sowie das Platindoppelsalz des Hydrastins dar.

Von neueren Arbeiten über das Hydrastin sind vor Allem die interessanten Untersuchungen von Power[4]) zu erwähnen.

Derselbe studirte das Verhalten des Hydrastins gegen Alkaloidreagentien, stellte das Golddoppelsalz, das salzsaure Salz, welches er krystallisirt erhalten hat, sowie

1) Archiv der Pharmacie, 22. B. 23 H. 1884.
2. Pharm. Journal. Trans. III, 546.
3) Sill, Amer. Journ. (2.) XXXVI, 546.
4) Chemisches Centralblatt, 50, 1884.

auch das Sulfat des Hydrastins dar, welches er als ein amorphes, hellbraunes Pulver beschreibt.

Seine Analysen der freien Basis, sowie des zur Molekulargrössenbestimmung wenig geeigneten Golddoppelsalzes und des jedenfalls noch unreinen Sulfates, lassen ihm die seitherige Formel $C_{22}H_{23}NO_6$ als die richtige erscheinen.

Power stellte ferner die Verbindung der Base mit Jodäthyl dar, deren Schmelzpunkt er zu 183° angibt, und glaubt auf Grund dieser Reaktion das Hydrastin als Imidbase ansehen zu dürfen.

Wasserstoff in statu nascendi scheint nach Ansicht dieses Forschers ein Hydrohydrastin von der Formel $C_{22}H_{27}NO_6$ zu erzeugen.

In der Schmelze des Hydrastins mit Kalihydrat wies Power Ameisensäure und Protocatechusäure nach.

Ausser Berberin und Hydrastin soll in der Hydrastiswurzel noch ein drittes Alkaloid enthalten sein, welches Hale[1]) und Burt[2]) aus derselben isolirt haben wollen, und welches Hale mit dem Namen Canadin belegt. Lerchen nennt es Xanthopuccin. Power und Lloyd[3]) dagegen bezweifeln die Existenz desselben.

In Anbetracht dieser Meinungsverschiedenheiten, und der im Allgemeinen noch geringen Kenntnisse über das Hydrastin selbst, wie über die Einwirkung oxydirender und reducirender Agentien auf dasselbe, unternahm ich, auf Anregung meines verehrten Lehrers, des Herrn Prof. Dr. E. Schmidt, sowohl das Hydrastin einem näheren Studium zu unterwerfen, als auch auf das dritte Alkaloid bei der Bearbeitung der Droge mein Augenmerk zu richten.

Herr Prof. Schmidt stellte mir zu meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise eine ihm erst vor Kurzem aus Amerika von der Firma Parke, Davis u. Cie. in Detroit (Michigan) direkt zugegangene grössere Menge bester Hydrastiswurzel, sowie eine Quantität Extrakte derselben zur Verfügung, wofür ich demselben gleich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen will.

---

1) Archiv der Pharmacie 4, 379. 1884.
2) Beilstein, Handbuch der org. Chem.
3) Pharm. Zeitung, Nr. 72, 1886.

In den Verlauf meiner Untersuchungen fallen die Arbeiten von Freund und Will[1]), sowie diejenige von Eikmann[2]), nach welchen dem Hydrastin nicht mehr die Formel $C_{22}H_{23}NO_6$, sondern der Ausdruck $C_{21}H_{21}NO_6$ zukommt.

Darstellung des Hydrastins.

Die seitherigen Darstellungsmethoden des Hydrastins beruhten auf der Extraktion der gepulverten Hydrastiswurzel mit Alkohol, und Scheidung der in dieser Lösung befindlichen Alkaloide, des Berberins und des Hydrastins, durch verdünnte Schwefelsäure.

Zu diesem Zwecke wurden die filtrirten alkoholischen Auszüge der Hydrastiswurzel mit Schwefelsäure übersättigt, um hierdurch einen Theil des Berberins als schwerlösliches Sulfat abzuscheiden; nach annähernder Neutralisation mit Ammoniak, destillirte man hierauf den grössten Theil des Weingeistes ab und goss den Rückstand in Wasser, wodurch das Berberin als Sulfat, sowie Harz und Oel abgeschieden wurden, das Hydrastin aber in Lösung blieb. Durch Uebersättigen des vom Berberinsulfat durch Filtration befreiten Liquidums mit Ammoniak, wurde hierauf nach den bisherigen Angaben unreines Hydrastin gefällt, und dieses sodann durch wiederholtes Auflösen des erzielten Niederschlages in verdünnter Säure und erneuertes Fällen mit Ammoniak, sowie schliesslich durch öfteres Umkrystallisiren des Präcipitates aus heissem Alkohol, gereinigt.

Wie Burt angibt, soll, nach Abscheidung des Berberin's, durch Neutralisation der Laugen mit Ammoniak, nur Hydrastin gefällt werden, dagegen in dem durch Ammoniak im Ueberschuss hervorgerufenem Niederschlag das dritte Alkaloid, das Canadin enthalten sein. Freund und Will zogen es vor, die feingepulverte Wurzel mit Aether zu extrahiren, um dann den beim Verdunsten des Aethers hinterbliebenen Rückstand aus Alkohol umzukrystallisiren.

---

1) Berichte d. D. C. G. 15, 1886 und 1, 1887.

2) Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas, 1886.

Da die bisherigen Darstellungsmethoden, sowohl bezüglich der Ausbeute, als auch bezüglich der Reinheit der schliesslich erzielten Alkaloide, manches zu wünschen übrig liessen, so habe ich mich zunächst bemüht, eine einfache Bereitungsweise des Hydrastins und des Berberins aus der Hydrastiswurzel, sowie auch aus dem käuflichen Fluidextrakte aufzufinden.

Nach manchen Versuchen hat sich das nachstehende Verfahren, welches auf der leichten Löslichkeit der Hydrastisalkaloide in essigsäurehaltigem Wasser beruht, als zweckentsprechend herausgestellt.

Zwanzig Kilogramm grobgepulverter Hydrastiswurzel wurden zu diesem Zwecke in mit Essigsäure versetztes Wasser eingetragen und durch Einleiten gespannter Wasserdämpfe bei 100° extrahirt. Den Rückstand behandelte ich nach dem Auspressen nochmals auf dieselbe Weise. Die vereinigten Colaturen wurden nach stattgefundener Klärung abgelassen und im Dampfbade zur Consistenz eines sehr dünnen Syrups eingedampft. Nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss, und mehrstündiges Stehenlassen, schied sich hierauf das Berberin als Sulfat aus.

Das Filtrat vom Berberinsulfat wurde sodann, behufs Gewinnung des Hydrastins und eventuell auch des Canadins, mit Ammoniak bis zur Neutralisation versetzt, der entstandene Niederschlag auf einem leinenen Colatorium gesammelt, nach dem Auswaschen mit etwas kalten Wassers gepresst und schliesslich getrocknet. Derselbe wog circa 400 gr. und hatte ein schwärzliches Aussehen. Zu der Colatur setzte ich nun Ammoniak im Ueberschuss und behandelte das hierdurch erzielte, eventuell das Canadin enthaltende Präcipitat auf die gleiche Weise. Das Gewicht desselben betrug getrocknet 170 gr., die Farbe desselben war mehr hellgrau.

Beide Niederschläge kochte ich nun, behufs Trennung der in denselben enthaltenen Alkaloide von beigemengten harzartigen Stoffen, gesondert, mit siedendem Essigäther aus. Schon beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirte das Hydrastin aus beiden Lösungen in grossen allerdings noch etwas gefärbten Krystallen aus, welche jedoch durch

Umkrystallisiren zunächst aus Essigäther, und dann aus kochendem Alkohol, ohne jede Schwierigkeit, vollkommen farblos und in chemischer Reinheit erhalten werden konnten.

Die aus der zweiten, durch Ammoniak erzielten Fällung gewonnenen Hydrastinkrystalle zeigten gleich beim ersten Auskrystallisiren eine hellgelbe Farbe und erwiesen sich in Folge dessen von viel grösserer Reinheit als die, welche aus dem ersten Ammoniakniederschlage auf die gleiche Weise erzielt wurden.

Aus diesem Verhalten beider Fällungen gegen Essigäther erhellt deutlich, dass der grösste Theil der in dem essigsauren Auszug der Hydrastiswurzel enthaltenen harzigen Produkte schon in dem ersten Ammoniakniederschlag enthalten ist, die zweite Fällung dagegen wesentlich aus fast reinem Hydrastin besteht.

Bei langsamem Verdunsten einer verdünnten Lösung des Alkaloides in Essigäther, konnten Krystalle bis zu Wallnussgrösse erhalten werden.

Aus 20 kg. Wurzel erhielt ich circa 200,0 reines Hydrastin, entsprechend einer Ausbeute von 1 %; nach Simonsohn[1]) soll der höchste Procentgehalt der Wurzel etwa 0,238 betragen.

Zur Gewinnung des Hydrastins aus dem käuflichen Fluidextrakte, verfuhr ich in ähnlicher Weise, wie bei der Darstellung des Alkaloides aus der Rohdroge. Das Fluidextrakt wurde mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und mit circa dem doppelten Volumen Wasser verdünnt. Nach einiger Zeit hatte sich das Berberin als Sulfat abgeschieden, welches auf einem Filter gesammelt wurde. Zu dem bei dieser Operation gewonnenem Filtrate setzte ich nun Ammoniak im Ueberschuss, wodurch das Hydrastin niedergeschlagen wurde. Diesen Niederschlag trocknete ich und extrahirte ihn mit siedendem Essigäther, aus welchem Lösungsmittel das Hydrastin schon beim Erkalten in grossen, noch etwas gefärbten Krystallen anschoss, deren Reinigung durch Umkrystallisiren aus Essigäther und Alkohol keine Schwierigkeiten bereitete.

1) Amer. Drugg. Mai 1885.

Eigenschaften des Hydrastins.

Das Hydrastin stellt in chemischer Reinheit grosse, farblose, glänzende Prismen dar, welche unlöslich in Wasser und Petroleumbenzin, löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Aceton, Benzol und Chloroform sind.

Seine Lösungen sind optisch aktiv.

Den Schmelzpunkt der durch eine eminente Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten Base habe ich in Uebereinstimmung mit Power bei 132° gefunden, nach älteren Angaben[1]) soll derselbe bei 135° liegen. Die Krystalle des Hydrastins sind wasserfrei. Sie sind leichtlöslich in Säuren, jedoch können nur wenige Salze der Base in gut krystallisirtem Zustande erhalten werden.

Die Angabe Lloyd's,[2]) dass durch Destillation des Hydrastins mit Wasser eine geringe Menge ätherisches Oel resultire, lässt wohl auch darauf schliessen, dass derselbe noch ein unreines, mit Harz und ätherischem Oele gemengtes Alkaloid unter den Händen hatte, da der reine Körper bei derartiger Behandlung keine Spur eines ätherischen Oeles liefert.

Trägt man gepulvertes Hydrastin in geschmolzenes, mit etwas Wasser verdünntes Aetzkali ein, so entweichen Gase, welche zuerst einen intensiven Geruch nach Methylamin und dann nach Chinolin besitzen. Wird die erkaltete Schmelze alsdann in salzsaurem Wasser gelöst, zur Trockene verdampft, und der Rückstand mit Aether ausgeschüttelt, so geht in den Aether Protocatechusäure über, welche nach Verjagung des Aethers direkt aus Wasser, wenn auch in noch etwas gefärbten Krystallen, in krystallinischer Form erhalten werden kann. Werden dieselben, nochmals in Wasser gelöst, mit essigsaurer Bleilösung gefällt, und wird der hierdurch gewonnene Niederschlag mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so liefert die von dem Schwefelblei durch Filtration getrennte farblose Flüssigkeit, nach Verjagung des Schwefel-

---

1) Beilstein, Handbuch der org. Chemie. Neues Jahrbuch d. Pharm. u. v. Faecher. Speyer, 1864, B. 32, S. 150.

2) The Pharm. Journ. a. Transact. III. S. No. 477, Seite 125.

wasserstoffs, und bedeutender Einengung, nach kurzem Stehen über Schwefelsäure, farblose Nadeln von Protocatechusäure, welche den Schmelzpunkt 194° besitzen.

Dieselben geben in wässriger Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung, welche nach Zusatz von verdünnter Kalilauge blau und dann rein kirschroth wird.

Der bei der Aetherausschüttlung ungelöst bleibende Rückstand scheidet, in etwas mit Salzsäure versetztem Wasser gelöst, nach Zusatz von Quecksilberoxyd, beim Erwärmen metallisches Quecksilber ab, enthält also Ameisensäure. Beide Säuren sind übrigens, wie schon oben angegeben, zuerst von Power aus dem Hydrastin dargestellt worden.

Gegen Reagentien zeigt das Hydrastin in wässriger, salzsaurer Lösung folgendes Verhalten:

Gerbsäure liefert einen weissen, Jodtinktur einen kermesfarbigen, Kaliumdichromat einen orangegelben, Bleiessig einen weissen Niederschlag.

Goldchlorid und Pikrinsäure geben gelbe, Platinchlorid und Quecksilberchlorid, Zinnchlorür und Ferrocyankalium weisse Fällungen.

Rhodankalium bewirkt eine weisse, gelatineuse Trübung, während Eisenchlorid keine Farbenreaktion hervorbringt.

Aetzalkalien scheiden das Hydrastin aus den Lösungen seiner Salze als weissen, allmählich körnig krystallinisch werdenden Niederschlag ab.

Concentrirte Schwefelsäure und Selensäure lösen das Alkaloid farblos auf. Erdmann'sches Reagens löst es mit gelber Farbe, nach einigen Augenblicken tritt jedoch eine mehr röthliche Färbung ein.

Eine Lösung von Hydrastin in Selensäure bewirkt, nach Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure, eine cosinrothe Färbung, die nach dem Rande zu in orangegelb und schliesslich in reingelb übergeht. Concentrirte Salpetersäure löst die Base unter intensiver Gelbfärbung auf.

Setzt man zu einer Mischung von Hydrastin und Rohrzuckerlösung tropfenweise concentrirte Schwefelsäure, so entsteht eine hellgelbe Färbung, die allmählich durch braun

in schwarz übergeht. Kaliumdichromat und concentrirte Schwefelsäure ruft zunächst eine Gelbfärbung hervor, welche dann braunroth und zuletzt grün wird.

Auf Zusatz von Fröhde'schem Reagens nimmt man grüne und braunrothe Färbungen wahr, schliesslich sind grüne Streifen in einer braunen Grundfarbe vorhanden.

Trägt man in die Lösung des Alkaloides in concentrirter Schwefelsäure einige Körnchen von Braunstein ein, so tritt eine orangegelbe Färbung auf, welche allmählich roth und zuletzt gelb wird.

Interessant ist das bereits von A. B. Lyons[1]) beobachtete Verhalten des Hydrastins gegen eine Lösung von Kaliumpermanganat.

Fügt man nämlich zu einer schwefelsauren Hydrastinlösung 1 bis 2 Tropfen einer verdünnten Kaliumpermanganatlösung, so verschwindet die durch den Permanganat-Zusatz hervorgerufene Röthung sofort, und es tritt eine intensiv blaue Fluorescenz ein, welche nach Hinzufügen weiterer Mengen der Chamäleonlösung wieder verschwindet.

Diese Fluorescenz dürfte auf die unter diesen Umständen stattfindende Bildung von Hydrastinin (siehe unten) zurückzuführen sein.

Sehr schön und charakteristisch ist auch die von Dragendorff zuerst angegebene Reaktion mit Vanadinschwefelsäure. Vanadinschwefelsäure löst nämlich das Alkaloid mit schön morgenrother Farbe, welche bald orangeroth wird und nur allmählich einen helleren Ton annimmt. Das Verhalten des Hydrastins gegen obige bereits von Dragendorff, Lyons und Anderen angewendete Alkaloidreagentien kann ich nur bestätigen.

In Nachstehendem will ich nur noch kurz angeben, wie weit die Reaktionsfähigkeit des Hydrastins gegen die hauptsächlichsten der allgemeinen Alkaloidreagentien geht:

Lösung 1 : 1000.

(mittelst Salzsäure in Lösung gebracht.)

1. Wismuthjodidjodkalium	stark orangerothe Fällung,
2. Quecksilberjodidjodkalium	weisse Fällung.

1) Archiv der Pharmacie, Juli 1886.

3. Phosphomolybdänsäure	hellweiss-gelbliche Fällung.
4. Gerbsäure	geringe, weisse Trübung.
5. Jodjodkalium	tiefbrauner, flockiger Niederschlag.
6. Kaliumkadmiumjodid	weisse Trübung.
7. Phosphowolframsäure	starke, weisse Trübung.

Lösung 1 : 10000.

1. Wismuthjodidjodkalium	röthliche Trübung.
2. Quecksilberjodidjodkalium	weisse Trübung.
3. Phosphomolybdänsäure	weisse Trübung.
4. Gerbsäure	keine Reaktion.
5. Jodjodkalium	geringe, röthliche Trübung.
6. Kaliumkadmiumjodid	keine Reaktion.
7. Phosphowolframsäure	keine Reaktion.

Gegen eine Lösung 1 : 100000 zeigte keines von obigen Reagentien mehr eine Einwirkung.

Zusammensetzung des Hydrastins.

Die Elementaranalyse der über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneter Base lieferte folgende Prozentzahlen:

I. 0,2372 Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,5732 co_2 = 65.90 % C., und 0,1200 H_2O = 5,62 % H.

II. 0,2200 der Substanz ergaben in gleicher Weise 0,5326 co_2 = 66,02 % C., und 0,1096 H_2O = 5,53 % H.

III. 0,2500 Substanz ergaben 0,6050 co_2 = 66,00 % C., und 0,1236 H_2O = 5,49 % H.

IV. 0,1870 der Substanz lieferten 0,4537 co_2 = 66,16 % C., und 0,0975 H_2O = 5,79 % H.

V. 0,1884 Substanz lieferten 0,4543 co_2 = 65,76 % C., und 0,0967 H_2O = 5,70 % H.

VI. 0,4820 der Substanz lieferten nach der Methode von Will u. Varrentrapp 0,1302 Platin = 3,89 % N.

VII. 0,2620 Substanz ergaben in gleicher Weise 0,0616 Platin = 3,38 % N.

VIII. 0,4634 Substanz gaben 0,1170 Platin = 3,63 % N.

Nach vorstehenden Daten würde sich die Formel $C_{21}H_{21}NO_6$ berechnen:

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
c.	65,90 %	66,02	66,00	66,16
H.	5,62 %	5,53	5,49	5,79
N.	—	—	—	—
	V.	VI.	VII.	VIII.
c.	65,76 %	—	—	—
H.	5,70 %	—	—	—
N.	—	3,89 %	3,38	3,63 %

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6$

c. 65,79 %.
H. 5,48 %.
N. 3,63 %.

Die frühere Formel $C_{22}H_{23}NO_6$ verlangte:

c. 66,49 %.
H. 5,79 %.
N. 3,52 %.

Obschon die vorstehenden Daten nicht im Widerspruch mit der von Kraut aufgestellten und später von Perrins Mahla und Power bestätigten Formel $C_{22}H_{23}NO_6$ stehen, wie bereits von mir in einer vorläufigen Mittheilung[1]) über das Hydrastin hervorgehoben wurde, so glaube ich doch auf Grund der Analysen der Hydrastinsalze und der sonstigen Abkömmlinge dieser Base die von Eikmann, sowie von Freund und Will neu aufgestellte Formel $C_{21}H_{21}NO_6$ für das Hydrastin acceptiren zu sollen.

Hydrastin-Platinchlorid.

$(C_{21}H_{21}NO_6HCl)_2\ PtCl_4$
$(Pt = 194{,}4)$

Zur Bestimmung der Molekulargrösse des Hydrastins verwendete ich das Platindoppelsalz dieses Alkaloides.

Man erhält dasselbe durch Fällen der salzsauren Lösung des Hydrastins mittelst Platinchlorid im Ueberschuss, als

1) Archiv der Pharmacie, Nov. 1886

einen flockigen, röthlichgelben Niederschlag, welcher getrocknet ein fleischfarbiges Ansehen besitzt. Derselbe wurde nach seiner Abscheidung mittelst einer Saugpumpe abgesaugt und auf einem Thonteller bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 200°. Ich versuchte das in der angegebenen Weise gewonnene Platindoppelsalz aus verschiedenen Lösungsmitteln umzukrystallisiren, jedoch mit negativem Erfolge. Das Hydrastin-Platinchlorid enthält kein Krystallwasser. Die Platinbestimmung dieser Verbindung ergab folgende Daten:

I. 0,4246 des über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Doppelsalzes hinterliessen 0,0700 metallisches Platin = 16,48 %.

II. 0,2910 der bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Verbindung lieferten 0,0484 Platin = 16,63 %.

Gefunden:

I.	II.
Pt = 16,48 %	16,63 %.

Berechnet für $(C_{21}H_{21}NO_6HCl)_2\ PtCl_4$

Pt = 16,53 %

Berechnet für $(C_{22}H_{23}NO_6HCl)_2\ PtCl_4$

Pt = 16,15 %

Hydrastin-Goldchlorid.

$C_{21}H_{21}NO_6HCl \cdot AuCl_3$

(Au = 196,7)

Dieses Doppelsalz stellte ich auf dieselbe Weise dar wie das Platindoppelsalz. Es besitzt ein orangerothes Aussehen und ist ebenfalls nicht im krystallisirtem Zustande zu erhalten. Vermöge seines niedrigen Schmelzpunktes, 76°, konnte es nur über Schwefelsäure getrocknet werden. Doch scheint es hartnäckig etwas mechanisch anhaftendes Wasser zurückzuhalten, da sämmtliche Goldbestimmungen des mehrmals dargestellten Salzes zu niedrig ausfielen.

I. 0,3238 des über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrockneten Golddoppelsalzes hinterliessen beim

direkten Glühen im Tiegel bis zum constanten Gewicht 0,0854 Gold = 26,37 %.

II. 0,2560 der Substanz gaben auf gleiche Weise behandelt 0,0682 Gold = 26,64 %.

Gefunden:

I.	II.
Au = 26,37 %	26,64 %.

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6HCl \cdot AuCl_3$

Au = 27,22 %.

Berechnet für $C_{22}H_{23}NO_6HCl \cdot AuCl_3$

Au = 26,70 %.

Hydrastin-Pikrat.

$C_{21}H_{21}NO_6 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$.

Bei der geringen Krystallisationsfähigkeit der Salze des Hydrastins, ist die Existenz einer gut krystallisirenden Verbindung von grossem Werthe. Diese Eigenschaft besitzt das pikrinsaure Hydrastin.

Ich erhielt dasselbe durch Fällen der in salzsäurehaltigem Wasser gelösten Base mit wässriger Pikrinsäurelösung im Ueberschuss als einen amorphen gelben Niederschlag. Nach dem Auswaschen mit Wasser löste ich denselben in siedendem Alkohol, und schon beim Erkalten krystallisirte das Salz in prachtvollen gelben Nadeln aus.

Die Analyse dieser Verbindung ergab folgende Werthe:

I. 0,4758 des Pikrates verloren über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,0066 Wasser = 1,38 %, und dann noch bei 100° 0,0078 Wasser = 1,66 %, in Sa. also 3,04 %.

Gefunden:

H_2O 3,04 %.

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$.

H_2O 2,85 %.

II. 0,3652 der lufttrockenen Substanz wurden im Porzellanschiffchen mit frisch ausgeglühtem Kupferoxyd gemischt und lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,6948 CO_2 = 51,88 % c., und 0,1390 H_2O = 4,22 % H.

III. 0,1028 des Salzes ergaben in gleicher Weise behandelt $0{,}1942 CO_2 = 51{,}52\ \%$ c., und $0{,}0422 H_2O = 4{,}56\ \%$ H.

		Gefunden:	
I.		II.	III.
c	—	51,88 %	51,52 %
H	—	4,22 %	4,56 %
H_2O	3,04	—	—

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$

c. 51,42 %.
H. 4,12 %.
H_2O. 2,85 %.

Berechnet für $C_{22}H_{23}NO_6C_6H_2(NO_2)_3OH + H_2O$.

c. 52,17 %.
H. 4,34 %.
H_2O 2,79 %.

Ein sehr gut charakterisirtes und schön krystallisirbares Salz ist auch noch das Doppelsalz des Hydrastins mit Zinnchlorür, auf dessen Beschreibung ich noch näher bei Erwähnung der Reduktionsversuche eingehen werde.

Meine Versuche, noch andere Hydrastinsalze, sowohl mit anorganischen, wie mit organischen Säuren, in gut krystallisirtem Zustande darzustellen, führten zu keinem zufriedenstellendem Resultate.

Einwirkung von Jodäthyl auf Hydrastin.

Ueber den chemischen Charakter des Hydrastins ist bisher wenig bekannt.

Power fasste dasselbe als eine Imidbase auf, ohne jedoch hierfür irgend welche Gründe anzugeben. Eine weitere Untersuchung nach dieser Richtung hin musste somit als wünschenswerth erscheinen.

Um das Hydrastin als primäre, secundäre oder tertiäre Base zu kennzeichnen, wurde dasselbe fein gerieben, in einer Druckflasche mit überschüssigem Jodäthyl übergossen und 6 Stunden lang im Wasserbade erhitzt.

Das Reaktionsprodukt versuchte ich, nach dem Abdestilliren des überschüssigen Jodäthyls, aus Alkohol umzukrystallisiren.

Beim allmählichen Verdunsten der Lösung fand in der That reichliche Krystallbildung statt. Die Krystalle wurden behufs weiterer Reinigung nochmals aus Alkohol umkrystallisirt. Die Mutterlaugen, welche keine Krystallisationsfähigkeit mehr zeigten, wurden zur Trockene verdampft, und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen; hierdurch gelang es, noch weitere Krystalle zu erhalten.

Das Hydrastinäthyljodid stellt grosse, derbe Krystalle von gelblicher Farbe dar. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 205—206°. Die Krystalle enthielten, nachdem sie lufttrocken gemacht waren, kein Krystallwasser. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes lieferte folgende Procentzahlen:

I. 0,3716 der Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Spirale 0,6918 CO_2 = 50,77 % c, und 0,1652 H_2O = 4,93 % H.

II. 0,4142 desselben Salzes gaben 0,7798 CO_2 = 51,34 % c., und 0,1866 H_2O = 5,00 % H,

III. 0,2992 Substanz ergaben 0,5626 CO_2 = 51,28 % c., und 0,1342 H_2O = 4,98 % H.

IV. 0,2548 des Körpers lieferten nach der Methode von Will und Varrentrapp 0,0438 Platin = 2,47 % N.

V. 0,3832 der Substanz ergaben nach der Methode von Carius 0,1636 AgJ. = 23,06 % J.

VI. 0,4040 Substanz gaben auf gleiche Weise behandelt 0,1732 AgJ = 23,16 % J.

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
c	50,77 %	51,34	51.28
H	4,93 %	5,00	4,98
N	—	—	—
J	—	—	—

	IV.	V.	VI.
C	—	—	—
H	—	—	—
N	2,47	—	—
J	—	23,06 %	23,16 %

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6 \cdot C_2H_5J$

C 51,20 %
H 4,82 %
N 2,59 %
J 23,56 %.

Berechnet für $C_{22}H_{23}NO_6 \cdot C_2H_5J$.

C 52,07 %
H 5,06 %
N 2,53 %
J 22,96 %.

Hydrastinäthylchlorid.

Durch Einwirkung von Chlorsilber lässt sich das Hydrastinäthyljodid leicht in die entsprechende Chlorverbindung, das Hydrastinäthylchlorid, verwandeln.

Zu diesem Zwecke löste ich eine Quantität Hydrastinäthyljodid in Alkohol, verdünnte die Flüssigkeit reichlich mit Wasser und setzte frisch gefälltes Chlorsilber im Ueberschuss hinzu.

Durch gelindes Erwärmen des Gemisches suchte ich die Einwirkung zu beschleunigen.

Das Filtrat, welches keine Jodreaktion mehr gab, wurde im Wasserbade zur Trockene verdampft, der Rückstand in Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die Flüssigkeit zeigte eine schön grüne Fluorescenz. Da der Alkohol allmählich abdunstete, und der Rückstand hierbei nur zu einer gummösen Masse eintrocknete, so wurde er von Neuem, und zwar diesesmal in Wasser gelöst, und im Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen. Hierselbst trocknete er zu einer amorphen, grün schillernden Masse ein. In Folge des Mangels an Krystallisationsfähigkeit, nahm ich von einer Analyse des Hydrastinäthylchlorids Abstand, stellte jedoch aus dem-

selben das Platin- und das Golddoppelsalz dar, und zwar durch Fällen der Lösung desselben mit Platinchlorid und Goldchlorid im Ueberschuss.

Ersteres löste ich behufs weiterer Reinigung nochmals in heissem, Salzsäure enthaltendem Wasser, woraus es sich beim Erkalten, jedoch auch wieder amorph, abschied. Es ist hellröthlich gefärbt und schmilzt bei 207°.

Das Goldsalz des Hydrastinäthylchlorids, da es durch Umkrystallisiren ebenfalls nicht in den krystallinischen Zustand übergeführt werden konnte, saugte ich mittels einer Saugflasche ab und trocknete es auf Thonplatten. Sein Schmelzpunkt liegt bei 110°. Dasselbe besitzt eine gelbe Farbe.

Beide Salze sind wasserfrei.

Die von diesen Doppelsalzen ausgeführte Platin- resp. Goldbestimmung ergab folgendes:

I. 0,1468 des Platindoppelsalzes gaben 0,0238 Platin = 15,53 %.

II. 0,1712 des Salzes lieferten 0,0276 Platin = 15,68 %.

Gefunden:

I.	II.
Pt = 15,53 %	15,68 %

Berechnet für $(C_{21}H_{21}NO_6C_2H_5Cl)_2PtCl_4$

Pt = 15,78 %.

III. 0,3192 des Golddoppelsalzes ergaben 0,0844 Gold = 26,44 %.

IV. 0,2754 desselben Salzes gaben 0,0728 Gold = 26,43 %.

Gefunden:

I.	II.
Au = 26,44 %	26,43 %.

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6 \cdot C_2H_5ClAuCl_3$

Au = 26,02 %.

Hydrastinäthylammoniumhydroxyd.

Da nach vorstehend erörtertem Verhalten es den Anschein gewonnen, als sei das Hydrastin als eine tertiäre Base anzusprechen, so schien es zur weiteren Bestätigung hiervon angezeigt, das Hydrastinäthyljodid durch Einwir-

kung von feuchtem Silberoxyd in die Ammoniumbase überzuführen. Ich löste daher 5 gr. Hydrastinäthyljodid in 300 gr. heissen Wassers, und setzte der auf circa 30° abgekühlten Lösung frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Silberoxyd hinzu und zwar gerade so viel, als zur Eleminirung des Jodes hinreichte, welcher Punkt durch negatives Ausfallen der Jodreaktion in einer abfiltrirten Probe des Gemisches, nach Hinzufügung von einigen Tropfen rauchender Salpetersäure und etwas Chloroform, genau bestimmt werden konnte.

Ein Ueberschuss von Silberoxyd ist zu vermeiden, da dann, wie die Erfahrung zeigte, die Krystallisationsfähigkeit der Ammoniumbase entweder sehr vermindert oder ganz aufgehoben wird.

Die Einwirkung des Silberoxydes findet fast momentan statt.

Die Lösung wurde hierauf von dem suspendirten Jodsilber durch Filtration getrennt, letzteres noch mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und die vereinigten Filtrate auf ein kleines Volumen eingeengt und über Schwefelsäure gestellt. Schon am folgenden Tage hatten sich reichliche Mengen von noch schwach gefärbten, derben Nadeln ausgeschieden, deren Quantität bei längerem Stehen noch zunahm.

Die Krystalle wurden von der letzten Mutterlauge abgegossen, zwischen Fliesspapier gepresst und von Neuem aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die auf diese Weise dargestellte Hydrastinäthylammoniumbase stellt farblose, derbe Krystallnadeln vom Schmelzpunkte 225—226° dar.

Die Analyse dieser Verbindung lieferte folgende Procentzahlen:

I. 0,2015 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,4734 CO_2 = 64,07 % c., und 0,1186 H_2O = 6,53 % H.

II. 0,2285 der bei 100° getrockneten Krystalle wurden, behufs der Stickstoffbestimmung nach der Methode von Kjeldahl, mit concentrirter und rauchender Schwefelsäure zu gleichen Theilen, unter Zusatz einiger Tropfen

Platinchlorid, bis zur Entfärbung erhitzt, die heisse Lösung mit feingepulvertem Kaliumpermanganat oxydirt, und das gebildete Ammoniak, nach Uebersättigung mit Natronlauge, in $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure geleitet, wobei 5,6 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure neutralisirt wurden, was einem Gehalte von 3,43 % N entspricht.

III. 0,2185 des etwas kleiner krystallisirten Körpers neutralisirten, nach derselben Methode behandelt, 5,2 ccm $\frac{1}{10}$ Normalsalzsäure = 3,24 % N.

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
C	64,07 %	—	—
H	6,53 %	—	—
N	—	3,43	3,24 %

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6 \cdot C_2H_5OH$.

C 64,33 %.
H 6,29 %.
N 3,26 %.

Berechnet für $C_{22}H_{23}NO_6 \cdot C_2H_5OH$.

C 65,01 %.
H 6,54 %.
N 3,16 %.

Es trägt daher das Hydrastin, wie obige Angaben darthun, den Charakter einer tertiären Basis, der ja auch den meisten nach dieser Richtung hin untersuchten Alkaloiden zuzuertheilen ist, und nicht den einer Imidbase, wie dies von Power vermuthet wurde.

Ueber das Verhalten des Hydrastins gegen Oxydationsmittel, lagen bei Beginn meiner Untersuchungen keinerlei Angaben in der Literatur vor. Es schien daher wünschenswerth zu sein, das Hydrastin nach dieser Richtung hin zu untersuchen, um hierdurch einestheils weitere Anhaltspunkte für die Richtigkeit der Formel dieser Base zu gewinnen, anderseits, um darzuthun, ob zwischen Hydrastin und Ber-

berin, sowie zwischen Hydrastin und Narkotin, von dem es sich nur durch ein Minus von CH_2O unterscheidet,

Hydrastin, $C_{21}H_{21}NO_6$

Narkotin, $C_{22}H_{23}NO_7$,

Beziehungen obwalten.

Zu diesem Behuf habe ich das Verhalten des Hydrastins gegen

1.) Braunstein und Schwefelsäure,
2.) Platinchlorid,
3.) Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung,
4.) Kaliumpermanganat in saurer Lösung, sowie
5.) gegen Chromsäure

studirt.

Oxydation des Hydrastins mit Braunstein und Schwefelsäure.

In einem Kolben wurden 5 gr. Hydrastin in 75 ccm Wasser, unter Zusatz von 5 ccm Schwefelsäure gelöst, in die zum Sieden erhitzte Flüssigkeit allmählich 7,5 gr. bestes feingeschlemmtes Braunsteinpulver eingetragen, und so lange erhitzt, bis keine Sauerstoffentwickelung mehr bemerkbar war.

Hierauf filtrirte ich die heisse, bräunlich gefärbte Lösung von dem überschüssig zugesetzten Braunsteinpulver ab. Schon beim beginnenden Erkalten schied sich eine grosse Menge von Krystallen ab. Allmählich gestand sogar der ganze Inhalt des Becherglases zu einem Krystallbrei. Die Krystalle, welche stickstofffrei waren, und sich bei näherer Untersuchung als Opiansäure erwiesen, wurden abgesaugt, mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen und aus Salzsäure haltigem Wasser, unter Zusatz von etwas Thierkohle, sowie schliesslich aus reinem Wasssr umkrystallisirt.

Behufs Gewinnung einer grösseren Menge obiger Krystalle wurde die Oxydation des Hydrastins noch dreimal unter Innehaltung derselben Mengeverhältnisse mit dem gleichen Resultate wiederholt.

Der Schmelzpunkt der auf obige Weise erzielten Krystalle lag bei 145—146°.

Dieselben sind farblos und stellen feine, seidenglänzende Prismen dar.

In grösserer Menge gesehen, besassen sie in getrocknetem Zustande noch einen geringen Stich in's gelbgrünliche, welche Färbung sie aber beim Lösen in einer ganz verdünnten unterchlorigsauren Natronlösung und erneuerter Abscheidung durch Salzsäure vollständig verloren. Sie besitzen eine saure Reaktion, sind in kaltem Wasser schwer löslich, leicht dagegen in heissem Wasser und können auch aus Alkohol und Aether krystallisirt erhalten werden.

Das Gesammtverhalten der gewonnenen Säure, der Schmelzpunkt derselben, sowie die beim Erwärmen der Säure mit concentrirter Schwefelsäure eintretende intensive violetrothe Färbung, — die für die Opiansäure charakteristische Rufiopinreaktion, — weisen auf die Identität des erzielten Oxydationsproduktes mit letzterer Säure hin.

In concentrirter wässriger Lösung mit Bleicarbonat gekocht, schied das Filtrat, nachdem es einige Zeit über Schwefelsäure gestanden hatte, glänzende, durchsichtige, ziemlich schwer lösliche Krystalle aus, welche mit opiansaurem Blei in der Form und in dem Verhalten übereinstimmten.

Zur weiteren Identificirung der Säure mit Opiansäure, hielt ich eine Verbrennung für ausreichend.

0,2664 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,5566 CO_2 = 56,98 % c., und 0,1119 H_2O = 4,66 % H.

Gefunden:

c. 56,98 %

H. 4.66 %

Berechnet für Opiansäure ($C_{10}H_{10}O_5$.)

c. 57,13 %

H. 4,77 %

Die von der Opiansäure abfiltrirten Flüssigkeiten, welche von gelöstem Mangansalze eine röthliche Färbung besassen, versetzte ich, da ich vermuthete, dass sich bei der Oxydation eine neue stickstoffhaltige Base gebildet habe, nach Zusatz von Salzsäure, mit Platinchlorid im Ueberschuss, wodurch eine bedeutende gelbbraune Fällung entstand. Zur weiteren Untersuchung dieses Platindoppel-

salzes, filtrirte ich den Niederschlag ab, wusch ihn mit etwas Salzsäure haltigem Wasser aus und versuchte ihn aus kochendem, mit Salzsäure versetztem Wasser umzukrystallisiren. Beim Erkalten der Lösung setzten sich reichliche Mengen von kleinen, warzenförmigen Krystallen ab. Um das Salz in möglichster Reinheit zu erhalten, krystallisirte ich dasselbe noch zwei mal auf dieselbe Weise um, wodurch dasselbe aus der verdünnten, bläulich fluorescirenden Flüssigkeit in zolllangen rothen Nadeln anschoss.

Das in dieser Weise gewonnene Platindoppelsalz ist wasserfrei; in Salzsäure haltigem Wasser schwer löslich. Bei 235° fängt es an, sich zu schwärzen und allmählich zu verkohlen, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt erkennen zu lassen.

Die Analyse ergab folgende Daten:

I. 0,2892 der Substanz direkt im Tiegel bis zum constanten Gewicht geglüht, hinterliessen 0,0710 Platin = 24,55 %.

II. 0,0812 des Salzes gaben 0,0202 Platin = 24,87 %.

III. 0,1975 Substanz ergaben auf gleiche Weise behandelt 0,0490 Platin = 24,81 %.

IV. 0,2216 der Platinverbindung lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,2684 CO_2 = 33,03 % c., und 0,0652 H_2O = 3,27 %, H; im Porzellanschiffchen verblieben 0,0552 Platin = 24,90 %.

V. 0,2856 der Substanz lieferten auf dieselbe Weise behandelt 0,3489 CO_2 = 33,31 % c und 0,0898 H_2O = 3,49 % H.

Dieser Körper ist seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten nach identisch mit dem Platindoppelsalze einer neuen Base, welche Freund und Will durch Oxydation des Hydrastins mit verdünnter Salpetersäure erhielten und der sie den Namen Hydrastinin gaben.

	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	V.
c.	—	—	—	33,03 %	33,31 %
H.	—	—	—	3,27 %	3,49 %
Pt	24,55 %	24,87	24,81	24,90 %	—

Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$

C. 33,52 %

H. 3,04 %

Pt. 24,68 %

Es mag die in diesem Doppelsalze enthaltene Base daher ebenfalls mit dem Namen Hydrastinin bezeichnet werden.

Zur Isolirung der freien Base löste ich das Platinsalz im Wasser, unter Zusatz von Salzsäure, auf, fällte das Platin mit Schwefelwasserstoff aus, dampfte das Filtrat zur Trockene, nahm den Rückstand mit Wasser auf und fällte die Base mit Kalilauge.

Den getrockneten Niederschlag trug ich in siedenden Petroleumäther ein, wodurch beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit das Hydrastinin in wohlausgebildeten, farblosen Nadeln auskrystallisirte. Der Schmelzpunkt derselben lag in Uebereinstimmung mit den Angaben von Freund und Will bei 115°.

Da mir nicht mehr genügendes Material zu einer Elementaranalyse der freien Base zu Gebote stand, so stellte ich das besonders charakteristische doppeltchromsaure Hydrastinin dar und bestimmte den Chromgehalt desselben durch vorsichtiges Verbrennen im Tiegel.

Zu diesem Zwecke löste ich die Base in etwas mit Salzsäure angesäuertem Wasser und setzte Kaliumdichromat im Ueberschuss zu. Es entstand eine röthlichgelbe Fällung.

Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser setzten sich die Krystalle in Nadeln ab. Dieselben sind wasserfrei.

0,1336 des Salzes gaben 0,0338 Cr_2O_3 = 25,29 %.

Gefunden:

Cr_2O_3 · 25,29 %.

Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO_2)_2H_2Cr_2O_7$

Cr_2O_3 · 25,60 %.

Bei der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf das Hydrastin spaltet sich dasselbe also in Opiansäure und eine neue Base, das Hydrastinin, nach der Gleichung:

$$C_{21}H_{21}NO_6 + O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{11}H_{11}NO_2$$

Hydrastin — Opiansäure + Hydrastinin.

Der Prozess verläuft hierbei somit in der gleichen Weise, wie dies von Freund und Will bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Hydrastin beobachtet wurde.

Oxydation des Hydrastins mittelst Platinchlorid.

Blyth[1]), welcher im Jahre 1840 die Einwirkung von Platinchlorid auf Narkotin beobachtete, sprach damals die Vermuthung aus, dass das Platinchlorid wohl noch auf andere Pflanzenbasen eine ähnliche Zersetzung hervorbringen könne, wie er sie bei der Einwirkung desselben auf das Narkotin constatirt hatte. Bei der Analogie nun, welche in dem Verhalten des Hydrastins gegen Braunstein und Schwefelsäure mit dem Narkotin obwaltet:

$$C_{21}H_{21}NO_6 + O = O_{10}H_{10}O_5 + C_{11}H_{11}NO_2$$
Hydrastin = Opiansäure Hydrastinin

$$C_{22}H_{23}NO_7 + O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{12}H_{13}NO_3$$
Narkotin Opiansäure Cotarnin,

schien es daher von Interesse zu sein, zu constatiren, ob diese Aehnlichkeit sich auch gegen andere Oxydationsmittel, hier speciell gegen Platinchlorid, bemerkbar macht.

Es ist mir in der That gelungen, durch Oxydation des Hydrastins mittelst Platinchlorid, eine analoge Spaltung zu erzielen.

Fünf Gramm Hydrastin wurden in stark mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst und mit überschüssiger Platinchloridlösung versetzt. Die Mischung wurde in einem mit einer Steigröhre versehenen Kölbchen 6 Stunden lang auf einem Drahtnetz im Sieden erhalten.

Der Anfangs entstandene Niederschlag von Hydrastinplatinchlorid löste sich beim Erwärmen wieder auf. Die Flüssigkeit nahm nach längerem Kochen allmählich eine dunkelrothe Farbe an und wurde schliesslich noch kochend in ein Becherglas filtrirt. Auf dem Filter blieb ein schwarzes Pulver zurück, welches sich als metallisches Platin erwies,

---

1) Annalen, 50, 52.

ein Beweis dafür, dass die Reduktion des Platinchlorids theilweise bis zur äussersten Grenze vorgeschritten war.

Nach dem Erkalten der Flüssigkeit, zeigte sich das Becherglas mit zahlreichen, rothen, warzenförmigen Krystallen eines Platindoppelsalzes besetzt, zwischen denen strahlig gruppirte Büschel einer weissen Krystallmasse eingebettet lagen.

Zur Trennung und Charakterisirung dieser beiden Körper sammelte ich das Gemenge auf einen Filter und dampfte ich die Mutterlauge stark ein, wodurch noch weitere Krystalle dieser Körper erzielt wurden.

Da es sich herausstellte, dass der eine der hierbei gebildeten Körper in Aether löslich war, der andere dagegen hiervon nicht aufgenommen wurde, so schüttelte ich das Gemisch mit Aether aus, so lange bis eine Probe desselben beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterliess.

Nach dem Abdestilliren des Aethers, blieb ein öliges Liquidum zurück, welches, in kochendem Wasser gelöst, nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei gestand. Die Krystalle präsentirten sich nach dem Sammeln und Trocknen als vollkommen weisse und farblose, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 145°. Durch das Aeussere, durch den Schmelzpunkt, und durch die in Vorstehendem angeführten Reaktionen, erwiesen sich diese Krystalle als reine Opiansäure.

Das Platinsalz, welches durch Pressen zwischen Fliesspapier vom anhaftendem Aether befreit wurde, krystallisirte ich, behufs seiner Reinigung, aus stark mit Salzsäure versetztem Wasser mehrmals um, und erzielte hierdurch aus der verdünnten, bläulich fluorescirenden Lösung zolllange, rubinrothe Nadeln.

In dem Aeusseren zeigten die Krystalle dieses Platindoppelsalzes eine grosse Aehnlichkeit mit dem in Vorstehendem beschriebenem Hydrastinin-Platinchlorid, nur erschien die Farbe desselben etwas gesättigter roth, als die des durch die Oxydation des Hydrastins mit Braunstein und Schwefelsäure erhaltenen Platinsalzes.

Dieses neue Platindoppelsalz ist in angesäuertem Wasser sehr schwer löslich, es verkohlt beim Erhitzen all-

mählich, und es ist selbst bei 250° ein eigentlicher Schmelzpunkt noch nicht zu erkennen.

Die Analyse desselben lieferte folgende Werthe:

I. 0,2014 des Platinsalzes hinterliessen beim Glühen bis zum constanten Gewicht 0,0544 Platin = 27,01%.

II. 0,2844 Substanz ergaben 0,0770 Platin = 27,07%.

III. 0,2578 der Verbindung lieferten 0,0694 metallisches Platin = 26,92%.

IV. 0,2022 des Salzes gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,278 CO_2 = 37,49% C., und 0,0624 H_2O = 3,42% H.

V. Die Chlorbestimmung, durch Glühen des fein gepulverten Platinsalzes in einem kleinen Verbrennungsrohre mit chlorfreiem Natriumcarbonat, und Lösen der Salzmasse in verdünnter Salpetersäure und Silbernitratzusatz, ergab aus 0,2168 des Salzes 0,1716 AgCl = 0,0424 Cl = 19,55% Cl.

Nach vorstehenden analytischen Daten erschien das analysirte Platindoppelsalz als eine Platinchlorürverbindung des Hydrastinins.

	Gefunden:				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C.	—	—	—	37,49%	—
H.	—	—	—	3,42%	—
Pt.	27,01%	27,07	26,92%	—	—
Cl.	—	—	—	—	19,55%.

Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_2$

C.	36,85%
H.	3,35%
Pt.	27,13%
Cl.	19,82%.

Zum Zwecke einer weiteren Identificirung, löste ich den Rest dieses Platindoppelsalzes in angesäuertem Wasser, fällte das Platin mit Schwefelwasserstoff aus und concentrirte das Filtrat etwas im Wasserbade. Zu der heissen Flüssigkeit setzte ich Platinchlorid im Ueberschuss, und beim Erkalten der Lösung krystallisirte ein Platindoppelsalz aus, welches seiner Krystallform und seiner Farbe nach, sich mit dem bekannten Hydrastininplatinchlorid als

identisch erwies, was auch die Analyse desselben bestätigte.

0,2350 des Platindoppelsalzes gaben bei 100° getrocknet 0,0580 Platin = 24,68%.

Gefunden:

Pt. 24,68%.

Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$.

Pt. 24,68%.

Eine weitere Menge dieses aus der Chlorürverbindung in das Chloridsalz übergeführten Platinsalzes, löste ich wiederum in angesäuertem Wasser, fällte das Platin mit Schwefelwasserstoff aus und dampfte das Filtrat zur Trockene ein. Der Rückstand gab, in Wasser gelöst, auf Zusatz von Kalilauge einen Niederschlag, der auch aus siedendem Petroleumäther in Nadeln gewonnen werden konnte. Der Schmelzpunkt der freien Base war ebenfalls 115°.

Durch Einwirkung von Platinchlorid auf Hydrastin in der Siedhitze, entsteht also neben Opiansäure das Platinchlorürsalz des Hydrastinins.

Es lässt sich dieser Vorgang daher ebenfalls durch die Gleichung veranschaulichen:

$$C_{21}H_{21}NO_6 + O = C_{10}H_{10}O_5 + C_{11}H_{11}NO_2.$$

Hydrastin Opiansäure Hydrastinin.

Oxydation des Hydrastins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Bei der Oxydation des Berberins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung, welche Court[1]) und Schillbach[2]) auf Veranlassung von Herrn Prof. E. Schmidt vornahmen, wies ersterer Salpetersäure, Kohlensäure, Oxalsäure und Hemipinsäure als Zersetzungsprodukte des Berberins nach, letzterer Forscher konnte bei der Einwirkung derselben Agentien auf das Berberin, neben der Bestätigung dieser Produkte, noch die Bildung von Ammoniak,

1) Inaug.-Dissert. Freiburg 1883.

2) Inaug.-Dissert. Marburg 1886.

sowie geringer Mengen einer Pyridinmonocarbonsäure, constatiren.

Es schien mir daher von Interesse, das Hydrastin ebenfalls einer derartigen Oxydation zu unterwerfen, um, vielleicht aus den Spaltungsprodukten desselben, Beziehungen zwischen dem Hydrastin und dem Berberin, diesen Alkaloiden, welche ja beide in derselben Pflanze, in der Wurzel von Hydrastis canadensis vorkommen, aufzufinden. Zu diesem Zwecke wurden 20 gr. Hydrastin in etwas Salzsäure haltigem Wasser gelöst, die Lösung wurde mit Wasser stark verdünnt und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erwärmt. Zu der heissen Flüssigkeit setzte ich eine Auflösung von 6 gr. festem kohlensäurefreiem Aetzkali in 200 ccm Wasser, wodurch die Base wieder abgeschieden wurde. Durch nochmaliges Abgiessen der Flüssigkeit, und feines Zerreiben des spröden, amorphen Niederschlages in einem Porzellanmörser, und erneuerte Suspendirung in derselben, suchte ich eine möglichst feine Vertheilung des Alkaloides in der Mischung zu erzielen. Zu diesem heissen Gemenge setzte ich unter stetem Umrühren eine kochende, concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat in kleinen Portionen, so lange bis die rothe Farbe der Chamäleonlösung sich eine Zeit lang beständig zeigte.

Eine Ammoniakentwicklung konnte bei dieser Operation weder durch den Geruch, noch durch angefeuchtetes Reagenspapier nachgewiesen werden. Hierauf wurde die Flüssigkeit von dem gebildeten Manganhyperoxydhydrat abfiltrirt, und letzteres noch zweimal mit Wasser ausgekocht, bis das Filtrat nur noch eine ganz geringe alkalische Reaktion zeigte. Die vereinigten filtrirten Flüssigkeiten besassen eine gelbe Farbe.

Bei einer vorläufigen Prüfung derselben, entwickelten sich, beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, reichliche Mengen von Kohlensäure, dagegen trat nach Zusatz von Essigsäure und Chlorcalciumlösung, weder sofort, noch nach längerem Stehen eine Trübung ein, Oxalsäure war also hierbei nicht gebildet worden, ebenso fiel die Prüfung auf Salpetersäure negativ aus.

Die Oxydationsflüssigkeit wurde nun mit verdünnter

Schwefelsäure bis zur ganz schwach sauren Reaktion versetzt und im Wasserbade zur Trockene verdampft.

Den fein zerriebenen Rückstand versetzte ich nun mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Wasser zu gleichen Theilen, bis zur stark saueren Reaktion, und schüttelte ihn in einer Flasche mit Aether aus. Da der Aether sich hierbei stark gelb färbte, und eine Probe desselben beim Verdunsten einen bedeutenden Rückstand hinterliess, so setzte ich die Ausschüttlung mit Aether so lange fort, bis von demselben nichts Lösliches mehr aufgenommen wurde.

Die Aetherauszüge hinterliessen nach der Destillation ein hellbräunlich gefärbtes Liquidum, welches in circa 150 gr. Wasser gelöst und ruhig erkalten gelassen wurde.

Nach einiger Zeit hatte sich die Flüssigkeit getrübt, und sich eine verhältnissmässig geringe Menge eines krümmligen, harzartigen, röthlichen Pulvers abgeschieden. Dasselbe wurde abfiltrirt und zur späteren Prüfung aufgehoben.

Das Filtrat hiervon wurde im Wasserbade stark concentrirt und über Schwefelsäure gestellt. Bald hatten sich wohl ausgebildete, wenn auch noch etwas gelblich gefärbte Krystalle gebildet, welche von der Mutterlauge abgesaugt, mit etwas ganz verdünntem Weingeist abgewaschen, von Neuem in Wasser gelöst, wieder nach kurzem Stehen über Schwefelsäure, fast farblos und in chemischer Reinheit erhalten werden konnten.

Dieser neue Körper, dessen Schmelzpunkt in lufttrockenem Zustande bei 165°—166° lag, nach dem Trocknen bei 100° aber bei 163° gefunden wurde, erwies sich als stickstofffrei und habe ich denselben, wie ich später darlegen werde, mit Hemipinsäure identificirt.

Das aus der verdünnten, wässrigen Flüssigkeit beim Erkalten und nach längerem Stehen gewonnene röthliche Pulver versuchte ich aus verschiedenen Lösungsmitteln in krystallinischem Zustande zu gewinnen, und glückte es mir endlich, dasselbe aus kochendem Essigäther beim Erkalten schon in gut ausgebildeten, schwach gefärbten Nadeln anschiessen zu sehen. Diese Krystalle zeigten den

Schmelzpunkt 228° und gaben beim Erhitzen mit Natrium in einem trockenem Reagensglase, und nachherigem Auslaugen der Schmelze mit kochendem Wasser und Filtration derselben, auf Zusatz von Eisensulfat, Eisenchlorid und Salzsäure, einen deutlichen Niederschlag von Berlinerblau, sie sind also stickstoffhaltig.

Da ich zu obigen Versuchen die ganze Menge dieser Substanz verbraucht hatte, so unterwarf ich nochmals 20 gr. Hydrastin demselben Oxydationsversuch, jedoch mit der Modificirung, dass ich eine etwas grössere Menge von Kaliumpermanganat, und zwar auf 20 gr. Hydrastin 60 gr. festes Kaliumpermanganat, zur Oxydation verwendete, wobei ich eine grössere Menge des stickstoffhaltigen Körpers zu gewinnen hoffte. In der That habe ich unter Innehaltung dieser Verhältnisse, nicht nur reichliche Mengen von Hemipinsäure erzielt, sondern auch eine beträchtliche Quantität des stickstoffhaltigen Körpers isolirt, den ich einem genauen Studium unterwerfen und als Pyridinmonocarbonsäure, als die Nikotinsäure, kennzeichnen konnte.

Bei einer vorläufigen Prüfung dieser zweiten Oxydationsflüssigkeit, konnte ich jetzt noch die Bildung geringer Mengen von Oxalsäure nachweisen, dagegen hatte sich auch jetzt wieder keine Salpetersäure gebildet.

Jene bei einer Prüfung stickstofffrei befundenen Krystalle sind in Wasser, Weingeist und Aether löslich, beim Erwärmen werden grössere Mengen von diesen Lösungsmitteln aufgenommen.

Die wässrige Lösung besitzt eine saure Reaktion und wird durch Bleiacetatlösung, Baryt und Kalkwasser sofort gefällt. Silberlösung bringt erst beim Erwärmen eine weisse Trübung hervor, doch tritt, nach vorsichtiger Neutralisation mit Ammoniak, schon in der Kälte durch dieses Reagens ein weisser Niederschlag ein. Neutrale Eisenchloridlösung ruft sofort eine bräunlich rothe Fällung hervor. Diese Niederschläge sind mit Ausnahme der Bleifällung, welche auf Zusatz einer grösseren Menge des Fällungsmittels wieder verschwindet, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich. Die zur Analyse verwendete Hemipinsäure wurde durch öfteres Umkrystallisiren aus

Wasser gereinigt. Einen Theil derselben habe ich auch durch Ueberführung in das Bleisalz in ganz reinem Zustande gewonnen.

Behufs Ausführung dieser Methode, wurde die Säure in kochendem Wasser gelöst, und zu dieser Flüssigkeit eine Lösung von essigsaurem Blei zugesetzt, bis keine Fällung mehr eintrat. Der entstandene, auf einem Filter gesammelte und gut ausgewaschene Niederschlag wurde alsdann in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat, nach Verdrängung des Schwefelwasserstoffs durch Kohlensäure zur Trockene verdampft, um die gebildete Essigsäure, zu entfernen. Der Rückstand löste sich in Wasser zu einer fast farblosen Flüssigkeit, aus der die Hemipinsäure in grossen, weissen, säulenförmigen Krystallen in chemischer Reinheit resultirte.

Die Analyse dieses Körpers ergab folgendes:

I. 0,7628 der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,0302 Wasser = 3,95 %.

II. 0,2742 der bei 100° getrockneten Säure lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,5250 co_2 = 52,21 %C., und 0,1036 H_2O = 4,19 % H.

Gefunden:

C.	52,21 %
H.	4,19 %
H_2O.	3,95 %.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6 + {}^1/_2H_2O$.

C.	53,09 %
H.	4,42 %
H_2O.	3,83 %.

Da die Hemipinsäure nach den Beobachtungen von Matthiessen und Forster[1]) nur aus concentrirten Lösungen mit ${}^1/_2H_2O$ erhalten wird, aus verdünnten Lösungen dagegen mit $2H_2O$ krystallisirt, so löste ich die Säure von Neuem in Wasser, und stellte die filtrirte, verdünnte Flüssigkeit über Schwefelsäure, um auch die Säure mit $2H_2O$ zu erzielen.

1) Annal. d. Chemie u. Pharm. Suppl. 5. 537.

Nach einiger Zeit schossen grosse, glasglänzende, säulenförmige Krystalle an, welche mit etwas ganz verdünntem Weingeist abgewaschen und durch Pressen zwischen Fliesspapier lufttrocken gemacht wurden. Wie die Analyse zeigt, habe ich hierdurch wirklich die Säure mit $2H_2O$ erhalten.

I. 0,6854 der lufttrockenen Krystalle verloren beim Trocknen bei 100° bis zum constanten Gewicht 0,0946 Wasser = 13,80%.

II. 0,2762 der bei 100° bis zum constanten Gewicht getrockneten Verbindung ergaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,5342 co_2 = 52,74% C., und 0,1088 H_2O = 4,37% H.

Gefunden:

C.	52,74%
H.	4,37%
H_2O.	13,80%.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6 + 2H_2O$.

C.	53,09%
H.	4,42%
H_2O.	13,74%.

Zur weiteren Identificirung der vorliegenden Säure mit Hemipinsäure habe ich noch das Anhydrid derselben dargestellt und dasselbe der Elementaranalyse unterworfen.

Zu diesem Zwecke wurde ein Quantum der fein gepulverten Substanz in einem trockenen Reagensglase eine halbe Stunde lang im Schwefelsäurebade auf 170° erhitzt. Hierbei setzte sich ein Theil des Anhydrids an den kälteren Theilen des Gefässes in langen, spiessförmigen, fast glashellen Nadeln an. Der Schmelzpunkt dieses Sublimates lag bei 165°. Nach dem Erkalten der Schmelze, wurde sie in kochendem absolutem Alkohol gelöst, und das Filtrat an einem kühlen, trockenem Orte erkalten gelassen. Aus der prachtvoll blau fluorescirenden Lösung hatten sich nach Kurzem feine, weisse Nadeln abgeschieden, welche durch Pressen zwischen Fliesspapier rasch lufttrocken gemacht wurden.

Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 165—166°.

0,2320 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,4872 $co_2 = 57,27\,\%$ c., und 0,0718 $H_2O = 3,43\,\%$ H.

Gefunden:

C.	57,27 %
H.	3,43 %

Berechnet für $C_{10}H_8O_5$.

C.	57,69 %
H.	3,48 %.

Der aus der wässrigen Lösung beim Erkalten sich abscheidende stickstoffhaltige Körper, dessen Menge bei längerem Stehen der Flüssigkeit noch bedeutend zunimmt, wurde getrocknet und in kochendem Essigäther gelöst. Derselbe färbte das Lösungsmittel röthlich. Beim Erkalten und allmählichem Verdunsten der Flüssigkeit, wurde derselbe in gut ausgebildeten, glänzenden Nadeln erhalten. Dieselben wurden durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Essigäther vollständig farblos gewonnen, die reineren Lösungen des Körpers waren ebenfalls fast farblos und besassen eine geringe bläuliche Fluorescenz.

Die Nadeln schmelzen glatt bei 228°.

Sie sind unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem Wasser, aus welchem Lösungsmittel sie sich beim Erkalten wieder in Nadeln abscheiden. Mit Platinchlorid, Ferrosulfat und Kaliumdichromat geben sie kaum eine Reaktion.

Wird die wässrige Lösung mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, so tritt keine Färbung ein, erwärmt man dagegen diese Mischung, so entsteht eine charakteristische Rothfärbung.

Zwischen Uhrgläsern vorsichtig erhitzt, sublimirt sie in farblosen, glänzenden Nadeln.

Die Elementaranalyse dieser Verbindung lieferte folgende Procentzahlen:

0,3202 der bei 100° getrockneten Substanz ergab bei der Verbrennung mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale 0,6888 $co_2 = 58,66\,\%$ c., und 0,1136 $H_2O = 3,94\,\%$ H.

Gefunden:

C. 58,66 %

H. 3,94 %.

Berechnet für Nikotinsäure, $C_6H_5NO_2$.

C. 58,53 %

H. 4,06 %.

Eine Probe der mit Aether ausgezogenen und mit Schwefelsäure angesäuerten Salzmassen wurde in Salzsäure haltigem Wasser gelöst und filtrirt, und gab diese Lösung mit Alkaloidreagentien eine deutliche Fällung, es gewann also den Anschein, als wenn bei der Oxydation des Hydrastins sich noch eine neue stickstoffhaltige Base gebildet habe.

Es wurde daher der stark saure Salzrückstand mit Kalilauge bis zur Neutralisation versetzt und zur Trockene verdampft. Nachdem derselbe fein zerrieben war, wurde er mit concentrirter Kalilauge durchfeuchtet und zuerst mit Aether, und da diese Ausschüttlung erfolglos blieb, auch noch mit Chloroform ausgeschüttelt. Beide Flüssigkeiten aber hatten, wie sich nach dem Abdestilliren derselben zeigte, nichts Lösliches aufgenommen. Da dieser stark alkalische Salzrückstand zufällig in einer verschlossenen Flasche einige Tage stehen geblieben war, und beim Oeffnen derselben sich ein deutlicher Methylamingeruch bemerkbar machte, so unterwarf ich, behufs Fahndung nach Ammoniak und Aminbasen, diese Masse nach reichlicher Verdünnung mit Wasser der Destillation und fing die entweichenden Dämpfe in verdünnter Salzsäure auf. Nach Zusatz von überschüssiger Platinchloridchlorwasserstofflösung, wurde die Salzsäure zur Trockene verdampft, und der Rückstand mit Aether-Alkohol ausgezogen, und der jetzt verbleibende neue Rückstand aus heissem, mit einigen Tropfen Salzsäure versetztem Wasser umkrystallisirt und über Schwefelsäure gestellt. Nach einiger Zeit hatte sich eine nicht unbedeutende Menge eines gut krystallisirten Platindoppelsalzes abgeschieden, theils in dichteren, zusammenhängenden Massen, theils in federbartartigen Krystallen, die sich schon durch ihr ganzes Aeussere unzweifelhaft als Methylaminplatinchlorid zu erkennen gaben. Krystalle von Ammoniumplatinchlorid, die ja durch ihre

charakteristische Octaëderform sofort zu erkennen sind, fehlten vollständig, Ammoniak hatte sich also nicht gebildet. Vermuthlich ist das Methylamin jedoch nur ein secundäres Zersetzungsprodukt der gesuchten Base, indem ein Theil derselben wenigstens durch das Alkali in dieser Richtung gespalten wird. Um die gesuchte Base zu isoliren, schlug ich daher einen anderen Weg ein; es wurde nämlich der gesammte Destillationsrückstand wiederum mit etwas Salzsäure angesäuert, stark concentrirt und mit einer concentrirten Quecksilberjodidjodkaliumlösung vermischt, und die dadurch hervorgerufene, nicht unbedeutende Fällung auf einem Filter gesammelt und mit etwas angesäuertem Wasser ausgewaschen.

Den Niederschlag suspendirte ich in wässrigem, frisch gefälltem, überschüssigem Silberoxyd und kochte die Masse mit Alkohol mehrmals aus. Nach Abdestillation des Alkohols, wurde der Rückstand in Salzsäure haltigem Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt, um die noch in Lösung befindliche geringe Menge des Silberoxydes auszufällen. Das Filtrat versetzte ich, nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs, mit Platinchloridlösung im Ueberschuss; es entstand eine, allerdings nicht sehr bedeutende Fällung.

Dieses Platindoppelsalz wurde mit etwas Salzsäure haltigem Wasser ausgewaschen, und aus heissem, mit Salzsäure versetztem Wasser, umzukrystallisiren versucht.

Die Lösung desselben besass eine bläuliche Fluorescenz, ähnlich der des Hydrastininplatinchlorids. Jedoch setzte sich das Salz beim Erkalten der Lösung in röthlichen, undeutlich krystallinischen Wärzchen ab, und konnte es, trotz öfteren Umkrystallisirens, nicht in besserer Form erhalten werden. Da ich von der Reinheit und Homogenität dieses Körpers nicht überzeugt war, auch die Menge desselben kaum zu einer Analyse hinreichte, so sah ich von einer Untersuchung desselben ab, und versuchte es, die freie Base aus demselben zu isoliren.

Nach Ausfällung des Platins mit Schwefelwasserstoff, wurde das Filtrat zur Trockene verdampft, und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Nach Zusatz von Kali-

lauge entstand eine unbedeutende Fällung. Dieser Niederschlag konnte aber weder aus Petroleumäther, noch aus irgend einem anderen Lösungsmittel in Krystallen erhalten werden.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass der gesuchte alkaloidartige Körper durch die Einwirkung des Silberoxydes, eventuell durch die vorhergegangene Behandlung mit Aetzkali, einer theilweisen Zersetzung anheimgefallen war, so nahm ich nochmals eine Oxydation des Hydrastins vor, jedoch mit der Aenderung, dass ich an Stelle des Kaliumpermanganats das Baryumpermanganat, und an Stelle des Aetzkalis den Aetzbaryt verwendete.

Bei diesem Versuche, unter den sonst gleichen Mengenverhältnissen und Bedingungen, habe ich dieselben Oxydationsprodukte erhalten, wie bei der Kaliumpermanganatoxydation, und gab der von den Aetherausschüttlungen übrig gebliebene Rückstand, nach dem Verdünnen mit salzsaurem Wasser, ebenfalls Alkaloidreaktionen.

Die Base wurde nun direkt mit Platinchlorid gefällt. Das hierdurch gewonnene Platindoppelsalz unterschied sich aber weder durch die Menge, noch die Form, noch durch eine erhöhte Krystallisationsfähigkeit, von dem aus der Kaliumpermanganatoxydation isolirtem Platindoppelsalze, und misslang es ebenfalls, die Base aus demselben in krystallisirter Form zu erzielen.

Die Lösung dieses Platindoppelsalzes, ebenso wie die salzsaure Lösung der Base, zeigte dieselbe blaue Fluorescenz, wie sie den analogen, verdünnten Lösungen des Hydrastinins zukommt; ich kann daher nur die Vermuthung aussprechen, dass bei der Oxydation des Hydrastins mit Kalium- respektive Baryumpermanganat in alkalischer Lösung, ganz geringe Mengen des Hydrastinins gebildet werden, und ist die Entstehung der Pyridincarbonsäure jedenfalls auf eine weitere Oxydation dieser Base zurückzuführen.

Als schliessliches Ergebniss der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf eine alkalische Hydrastinlösung sind demnach folgende Produkte anzuführen:

Nikotinsäure, C_5H_4NCOOH,
Methylamin, CH_3NH_2,

Spuren einer neuen Base, (Hydrastinin? $C_{11}H_{11}NO2$) als Stickstoff enthaltende, und

Oxalsäure, $C_2H_2O_4$,
Kohlensäureanhydrid, co_2, sowie
Hemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6$,

als stickstofffreie Verbindungen.

Stellen wir dem gegenüber die bei einer analogen Oxydation aus dem Berberin erzielten Oxydationsprodukte:

Nikotinsäure, C_5H_4NCOOH,
Salpetersäure, HNO_3,
Ammoniak, NH_3,

als stickstoffenthaltende, und

Oxalsäure, $C_2H_2O_4$,
Kohlensäureanhydrid, co_2, sowie
Hemipinsäure, $C_{10}H_{10}O_6$,

als stickstofffreie Verbindungen, so zeigt sich uns die überraschende Thatsache, dass die beiden Alkaloide Hydrastin und Berberin, welche in ihrem äusseren Ansehen und ihrem sonstigen chemischen Verhalten eine so erhebliche Verschiedenheit zeigen, bei dieser Oxydation dieselben stickstofffreien Zersetzungsprodukte liefern, und der wesentlichste stickstoffhaltige Abkömmling, die Nikotinsäure, ein beiden gemeinschaftliches Spaltungsprodukt ist.

Oxydation des Hydrastins mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

Schon A. B. Lyons[1]) hatte die bereits von mir unter den Hydrastinreaktionen angegebene Beobachtung gemacht, dass auf Zusatz von Permanganat zu einer schwefelsauren Hydrastinlösung eine intensiv blaue Fluorescenz eintritt, ohne jedoch für das hierbei stattfindende Phänomen eine genügende Erklärung finden zu können.

Ich habe daher das Hydrastin in schwefelsaurer Lös-

1) Archiv der Pharmacie, Juli 1886.

ung einer derartigen Oxydation unterworfen und die dabei stattfindenden Processe näher studirt.

Zur Ausführung dieses Versuches wurden 5 gr. Hydrastin in 50 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Wasser auf ein Liter verdünnt. Zu dieser Flüssigkeit setzte ich allmählich in der Kälte eine Lösung von Kaliumpermanganat, welche 10 gr. Kaliumpermanganat im Liter enthielt. Schon nach Zusatz einer geringen Menge der Permanganatlösung verschwand beim Umschütteln der Mischung die rothe Färbung nach kurzer Zeit, und es trat eine intensiv blaue Fluorescenz ein. Ist die Reaktion einmal eingeleitet, so verschwindet bei jedem weiteren Zusatz der Permanganatlösung die Röthung sofort, die Fluorescenz hält aber noch längere Zeit an, bis sie schliesslich durch die gelbe Farbe der Mischung mehr oder weniger verdeckt wird. Nach Zusatz der letzten Antheile der Permanganatlösung war ein deutliches Entweichen von Kohlensäureanhydrid zu bemerken. Die Flüssigkeit wurde jetzt mit Kalilauge bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft, von dem theilweise sich als Manganhyperoxydhydrat abscheidendem Mangan durch Filtration getrennt, und letzteres noch mit heissem Wasser gut ausgewaschen.

Die vereinigten Flüssigkeiten wurden im Wasserbade zur Trockene verdampft, und der Rückstand nach dem starken Ansäuern mit einer Mischung von gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und Wasser, mit Aether ausgeschüttelt. Derselbe färbte sich hierbei stark gelb, und hinterliess eine Probe desselben beim Verdunsten auf einem Uhrglase einen krystallinischen Rückstand. Es wurden daher die Aetherausschüttlungen bis zur vollständigen Erschöpfung der Salzmasse fortgesetzt, so dass der Aether, nach dem Abdestilliren, reichliche Mengen eines hellbräunlich gefärbten Liquidums zurückliess, welches nach einiger Zeit zu einer festen Masse erstarrte. Dieselbe löste sich in kochendem Wasser und krystallisirte beim Erkalten zum grössten Theile wieder aus. Da die Krystalle eine dunkelbraune Beschaffenheit besassen, so wurde die wässrige Lösung derselben mit frisch ausgeglühter Thierkohle einige Zeit lang digerirt, und lieferte hierdurch das Filtrat, nach

weiterer Concentration grosse, farblose, seideglänzende Prismen, welche getrocknet der Schmelzpunkt 145° besassen und alle Eigenschaften der schon oben beschriebenen Opiansäure zeigten.

Die zur Elementaranalyse verwandte Substanz war noch einige Mal aus heissem Wasser umkrystallisirt worden.

0,1944 der bei 100° getrockneten Säure lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,4056 co_2 = 56,90% c., und 0,0810 H_2O = 4,62% H.

Gefunden:

C. 56,90%

H. 4,62%.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_5$.

C. 57,13%

H. 4,77%.

Da eine Probe der bei der Ätherausschüttlung zurückbleibenden Salzmasse, nach der Lösung in mit Salzsäure versetztem Wasser, mit Alkaloidreagentien eine nicht unbedeutende Fällung gab, so musste sich bei dieser Oxydation ebenfalls eine neue stickstoffhaltige Base gebildet haben. Es wurde daher die Salzmasse, nach abermaliger Neutralisation mit Aetzkali, zur Trockene verdampft, und der Rückstand nach Durchfeuchtung mit Kalilauge erst mit Aether, und dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Beide Lösungsmittel aber hatten nichts von der gesuchten Base aufgenommen. Ebenso wurde auch der schon bei der Oxydation des Hydrastins mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zur Isolirung der Base eingeschlagene Weg, der Fällung derselben mit Quecksilberjodidjodkalium, und nachherige Behandlung des erzielten Niederschlages mit Silberoxyd, und abermaliger Fällung der Base mit Platinchlorid, versucht, doch führte diese Methode hierbei ebenfalls nicht zum gewünschten Ziele, da das resultirende Platinsalz nicht in eine gut krystallisirende Form übergeführt werden konnte.

In Folge dessen nahm ich eine nochmalige Oxydation des Hydrastins unter denselben Bedingungen vor, nur mit der Aenderung, dass ich an Stelle des Kaliumpermanganates

das Baryumpermanganat, und an Stelle des Aetzkalis den Aetzbaryt zur Anwendung brachte. Die Oxydation verläuft hierbei in derselben Weise, wie bei Benutzung des Kaliumpermanganates, und habe ich hierbei sowohl die Opiansäure erhalten, wie es mir auch möglich war, die in dem bei der Aetherausschüttlung hinterbliebenem Salzrückstand enthaltene Base, nach Lösung desselben in salzsaurem Wasser, direkt mit Platinchlorid zu fällen. Es entstand hierbei ein bräunlicher Niederschlag.

Dieses neue Platindoppelsalz konnte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem, mit Salzsäure versetztem Wasser, in gut ausgebildeten rothen Nadeln gewonnen werden.

Die Lösung desselben besass die blaue Fluorescenz des Hydrastininplatinchlorides, wie das Salz auch das ganze charakteristische Verhalten desselben zeigte.

Die Elementaranalyse bestätigte die Vermuthung der Identität des gewonnenen Körpers mit Hydrastininplatinchlorid.

0,1212 des bei 100° getrockneten Platindoppelsalzes lieferten bei der Verbrennung mit Bleichromat und vorgelegter reducirter Spirale 0,1500 co_2 = 33,75 % c., und 0,0371 H_2O = 3,40 % H.; im Schiffchen fand sich 0,0300 metallisches Platin vor, = 24,75 % Platin.

Gefunden:

C. 33,75 %
H. 3,40 %
Pt. 24,75 %.

Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$.

C. 33,52 %
H. 3,04 %
Pt. 24,68 %.

Jedoch war die erhaltene Ausbeute an Hydrastininplatinchlorid nicht eine der gehegten Erwartung entsprechende, und scheint bei der Oxydation des Hydrastins mit Permanganat unter diesen Bedingungen ein Theil des gebildeten Hydrastinins durch das überschüssige Permanganat wieder zerstört zu werden, worauf auch die zuletzt beobachtete Kohlensäureentwicklung zurückzuführen sein

dürfte. Doch unterliegt es keinem Zweifel, dass bei geringerem Zusatz von Permanganat, auf 5 gr. Hydrastin also etwa 5—6 gr. Permanganat, und sonstiger Innehaltung der gleichen Bedingungen, die Ausbeute an Hydrastinin eine wesentlich gesteigerte sein wird.

Die Mutterlauge des Platindoppelsalzes wurde, behufs eventuellen Nachweises von Ammoniak oder Aminbasen, nach Ausfällen des Platins mit Schwefelwasserstoff und nachheriger Verjagung desselben, mit Kalilauge alkalisch gemacht, und die Dämpfe der erhitzten Flüssigkeit in überschüssige Salzsäure geleitet.

Diese salzsaure Lösung wurde mit Platinchloridlösung versetzt, zur Trockene verdampft und der Rückstand mit Alkohol-Aether ausgezogen.

Es verblieb hierbei ein Theil des Platinsalzes ungelöst zurück, und wurde dasselbe in mit einigen Tropfen Salzsäure versetztem heissem Wasser gelöst und nach der Filtration über Schwefelsäure gestellt. Nach kurzer Zeit krystallisirte ein Platindoppelsalz aus, welches aus reinem Methylaminplatinchlorid bestand. Ammoniumplatinchlorid fehlte ebenfalls vollständig.

Ob bei oben beschriebener Oxydation ein Theil des gebildeten Hydrastinins durch das überschüssige Permanganat weiter in Kohlensäure und Methylamin gespalten wird, oder ob das Methylamin erst bei der Destillation des Hydrastinins mit Kalilauge als secundäres Spaltungsprodukt entsteht, muss ich dahingestellt bleiben lassen.

Durch Permanganat in schwefelsaurer Lösung entsteht also ebenfalls eine Spaltung des Hydrastins in Opiansäure und Hydrastinin, und ist die von Lyons beobachtete blaue Fluorescenz beim Zusammenbringen von Hydrastinlösungen mit Permanganat wohl nur in der Entstehung des Hydrastinins zu suchen, dessen Lösungen diese Eigenschaft in vollem Masse besitzen.

Oxydation des Hydrastins mit Chromsäure.

Bei Gelegenheit des Versuches, ein doppeltchromsaures Hydrastin darzustellen, machte ich die Beobachtung, dass

der durch Fällen von salzsaurem Hydrastin mit Kaliumdichromat gewonnene Niederschlag, welcher aus mit einigen Tropfen Salzsäure versetztem Wasser umkrystallisirt worden war, nach längerem Stehen der erkalteten Flüssigkeit sich allmählich wieder auflöste, wobei neben der Reduktion der Chromsäure zu grünem Chromoxydsalz eine intensiv blaue Fluorescenz in der Flüssigkeit auftrat. Es gewann also den Anschein, als wenn Chromsäure ebenfalls eine Zersetzung des Hydrastins unter Abspaltung von Hydrastinin hervorzurufen im Stande wäre.

Um mir hierüber Gewissheit zu verschaffen, habe ich eine Oxydation des Hydrastins mittelst Chromsäure ausgeführt, und zwar nach folgendem Verfahren:

Fünf Gramm Hydrastin wurden in 100 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und mit Wasser auf ein Liter verdünnt. Zu dieser Flüssigkeit wurde nun eine Lösung von 5 gr. Chromsäure in 1 Liter Wasser auf einmal hinzugefügt, und die Mischung 24 Stunden stehen gelassen. Dass die Chromsäure allmählich eine Zersetzung des Hydrastins bewirkte, konnte man an der theilweise eingetretenen Reduktion der Chromsäure, sowie an dem Auftreten der blauen Fluorescenz der Flüssigkeit bemerken.

Da die Einwirkung allmählich nachliess, so wurde das Gemisch in einem Kolben einige Stunden im Dampfbade erhitzt, und wurde hierdurch die Reaktion beschleunigt, da die rothe Chromsäurefärbung allmählich fast vollständig verschwand und einer rein grünen Farbe Platz machte.

Die Flüssigkeit concentrirte ich hierauf in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Syrups, und schüttelte den starksauren Rückstand mit Aether aus.

Nach der Verjagung des Aethers durch Destillation, hinterblieb ein bräunlich gefärbtes Liquidum, welches in heissem Wasser gelöst, beim Erkalten sich in Krystallen absetzte.

Dieselben wurden durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, unter Hinzufügung von etwas frisch ausgeglühter Thierkohle, in Form farbloser, voluminöser, seideglänzen-

der Prismen erhalten, welche genau den Schmelzpunkt 145° besassen und reine Opiansäure waren.

Der mit Aether extrahirte Salzrückstand wurde mit etwas Wasser verdünnt, filtrirt und mit Platinchlorid im Ueberschuss versetzt.

Das durch diese Operation gefällte Platindoppelsalz wurde aus kochendem, Salzsäure haltigem Wasser einige Mal umkrystallisirt, und schoss dasselbe jetzt in der Form der bekannten rothen Nadeln des Hydrastininplatinchlorids an.

Die Lösung desselben zeigte bläuliche Fluorescenz, ebenso besass das Salz selbst alle Eigenschaften des Hydrastininplatinchlorides. Die Platinbestimmung desselben bewies, dass dieser Körper wirklich Hydrastininplatinchlorid ist.

0,3032 des bei 100° getrockneten Platindoppelsalzes hinterliessen beim vorsichtigen Glühen im Porzellantiegel bis zum constanten Gewicht 0,0746 metallisches Platin = 24,60%.

Gefunden:

Pt. 24,60%.

Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$

Pt. 24,68%.

Da in dem Oxydationsgemisch andere Körper nicht nachweisbar waren, so kann wohl angenommen werden, dass die Spaltung des Hydrastins durch Chromsäure ebenfalls glatt nach der Formel verläuft:

$$C_{21}H_{21}NO_6 + O = C_{11}H_{11}NO_2 + C_{10}H_{10}O_5.$$

Hydrastin Hydrastinin + Opiansäure.

Bei Gewinnung der Opiansäure aus den von den verschiedenen Oxydationen in saurer Lösung herstammenden Opiansäure-Mutterlaugen, machte ich die Beobachtung, dass aus der auf ein kleines Volumen eingeengten restirenden Flüssigkeit eine kleine Menge eines Salzes in grossen, farblosen, säulenförmigen Prismen auskrystallisirte, welches die grösste Aehnlichkeit mit der mit 2 Molekülen Wasser krystallisirenden Hemipinsäure zeigte.

Die Wasserbestimmung dieser Substanz ergab folgendes:

0,2700 des Salzes verloren bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet 0,0392 Wasser = 14,51%.

Gefunden:

H_2O. 14,51%.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_6 + 2H_2O$.

H_2O. 13,74%.

Der Schmelzpunkt der bei 100° getrockneten Verbindung lag bei 176°.

Zur weiteren Identificirung dieses Körpers mit Hemipinsäure, führte ich denselben in das Anhydrid über und bestimmte den Schmelzpunkt desselben. Der Schmelzpunkt des sublimirten Anhydrids wurde zu 165° der des aus absolutem Alkohol umkrystallisirten Anhydrids, welches aus der blau fluorescirenden Lösung in farblosen Nadeln anschoss, bei 166—167° gefunden.

Da dieser Körper auch das sonstige chemische Verhalten der Hemipinsäure zeigte, so muss die Bildung derselben bei einer der oben beschriebenen Oxydationen in saurer Lösung als erwiesen angesehen werden.

Ob die Hemipinsäure vielleicht bei der Oxydation des Hydrastins mit Platinchlorid durch theilweise Oxydation der hierbei entstehenden Opiansäure gebildet wird, was das analoge Verhalten des Narkotins gegen dieses Oxydationsmittel beinahe vermuthen lässt, muss einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf Hydrastin

a) in saurer,

b) in alkalischer Lösung.

Behufs Entscheidung der Frage, ob das Hydrastin durch Wasserstoff in statu nascendi in eine Hydroverbindung übergeführt werden kann, wie dies von Power vermuthet wurde, liess ich Wasserstoff sowohl in saurer, wie in alkalischer Lösung auf dasselbe einwirken.

a) Reduktion des Hydrastins in saurer Lösung.

Eine Quantität Hydrastin wurde in überschüssiger Salzsäure gelöst und zu der Lösung granulirtes Zink gegeben. Es bildete sich nach kurzer Zeit ein gelber harzartiger Körper in der Flüssigkeit, welcher beim Erwärmen sich wieder löste, beim Abkühlen der Flüssigkeit aber wieder zum Vorschein kam. Nachdem die Wasserstoffeinwirkung einige Tage, sowohl in der Kälte, wie auch bei gelinder Wärme, stattgefunden hatte, filtrirte ich die erhitzte Flüssigkeit von dem überschüssig zugesetztem Zink ab und setzte Ammoniak im Ueberschuss hinzu; es fiel eine graue, pulverige Masse aus, welche mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Es schieden sich Krystalle von dem Aussehen und den Eigenschaften des Hydrastins ab, welche genau den Schmelzpunkt 132° besassen.

Bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Hydrastin findet also keine Hydrirung der Base statt.

Obschon es nach den Resultaten des vorstehenden Versuches den Anschein gewonnen, als ob Wasserstoff in statu nascendi in saurer Lösung ohne Einwirkung auf Hydrastin sei, so habe ich doch noch einen zweiten Versuch unter Anwendung von Zinn und Salzsäure angestellt.

Ein Quantum Hydrastin trug ich zu diesem Zwecke in eine Mischung von granulirtem Zinn und Salzsäure ein. Schon nach kurzer Einwirkung bildete sich hierbei ein Bodensatz eines weissen, voluminösen Pulvers, welcher beim Erwärmen verschwand, beim Erkalten der Flüssigkeit sich aber wieder absetzte.

Nach längerer Einwirkung des Wasserstoffs, sowohl in der Kälte, als auch beim Erhitzen, liess ich die Flüssigkeit erkalten, filtrirte den Niederschlag ab und versuchte ihn nach dem Auswaschen mit etwas Salzsäure haltigem Wasser, aus kochendem Wasser, unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, umzukrystallisiren.

Schon beim Erkalten schoss der Körper in grossen, prächtig glänzenden, farblosen Nadeln an. In ihm glaubte ich das Hydrohydrastin gefunden zu haben. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 190°.

Die nähere Untersuchung desselben zeigte jedoch, dass derselbe ein Doppelsalz des Hydrastins mit Zinnchlorür, das Hydrastin-Zinnchlorür ist. Das Salz ist wasserfrei.

Die Analyse desselben lieferte folgende Procentzahlen:

1. 0,3262 des bei 100° getrockneten Doppelsalzes gaben durch Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff, und nachherigem Glühen des Schwefelzinns 0,0804 SnO_2 = 0,063 Sn = 19,31 % Sn.

II. 0,883 der bei 100° getrockneten Substanz lieferten nach dem Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff, und Verdrängung des Schwefelwasserstoffs mittelst Kohlensäure, und Zusatz von Silbernitrat, nach vorhergegangener Ansäuerung mit Salpetersäure 0,2792 AgCl. = 0,0690 Cl. = 17,77 % Cl.

Gefunden:

Sn.	19,31 %
Cl.	17,77 %.

Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_6HCl \cdot SnCl_2$

Sn.	19,39 %
Cl.	17,50 %.

Das von obiger Zinnbestimmung herrührende Filtrat wurde im Wasserbade concentrirt und mit Ammoniak versetzt. Es entstand ein Niederschlag, welcher mit etwas Wasser ausgewaschen, nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, die charakteristischen Hydrastinkrystalle von dem Schmelzpunkte 132° lieferte.

Ein durch Fällen von salzsaurem Hydrastin mit Zinnchlorür dargestelltes Zinndoppelsalz bewies die Identität beider Verbindungen ebenfalls, obschon die indirekt dargestellte Verbindung etwas grössere und schönere Krystalle ergeben hatte.

Resultirte auch bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Hydrastin kein Reduktionsprodukt, so lieferte dieser Versuch doch das gut charakterisirte Doppelsalz des Hydrastins mit Zinnchlorür.

---

b) Reduktion des Hydrastins in alkalischer Lösung.

Zwanzig Gramm Hydrastin wurden in einem Liter absolutem Alkohol gelöst und in die Lösung allmählich 500 gr. 5% Natriumamalgam in kleinen Stückchen eingetragen. Es fand eine ruhige und gleichmässige Wasserstoffentwicklung statt und nachdem nach Verlauf von circa 8 Tagen die ganze Menge des Natriumamalgames in die Flüssigkeit eingetragen worden war, wurde die Lösung von dem Quecksilber durch Filtration getrennt, hierauf mit Salzsäure neutralisirt und dann der grösste Theil des Alkohols abdestillirt. Der Rückstand wurde hierauf im Wasserbade verdunsten gelassen, und es hinterblieb neben den Kochsalzkrystallen eine braune, harzartige Masse zurück, welche sich in verdünnter Säure nicht recht lösen wollte. Es wurde daher der ganze Rückstand fein zerrieben, mit etwas concentrirter Natronlauge durchfeuchtet und mit Chloroform ausgeschüttelt, worin sich das Harz fast vollständig löste.

Nach dem Abdestilliren des Chloroforms hinterblieb ein Rückstand, welcher sich leicht und beinahe ganz in salzsaurem Wasser löste und der nach dem Filtriren durch Ammoniak gefällt werden konnte.

Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt und nach dem Trocknen aus Essigäther umkrystallisirt.

Nach kurzer Zeit hatte sich fast die ganze Menge des zu dem Versuche verwandten Hydrastins wieder in den wohlausgebildeten, grossen, glänzenden Krystallen von dem Schmelzpunkte 132° und den sonstigen Eigenschaften des Hydrastins ausgeschieden.

Der Versuch also, ein Reduktionsprodukt des Hydrastins aus alkalischer Lösung zu erzielen, war gleichfalls resultatlos verlaufen. Es muss demnach die Bildung einer hydrirten Base aus dem Hydrastin durch Wasserstoff in statu nascendi, sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung, entschieden verneint werden.

Das dritte Alkaloid der Hydrastiswurzel.

In Betreff des zweiten Punktes meiner gestellten Aufgabe, der Beantwortung der offenen Frage bezüglich des dritten Alkaloides der Hydrastiswurzel, des Canadins, muss ich mich auf einige kurze Angaben beschränken.

Der durch Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss gewonnene, mit Essigäther ausgekochte Wurzelniederschlag wurde getrocknet und nach Durchfeuchtung mit concentrirtem Aetzkali, mit grossen Mengen Chloroform ausgeschüttelt. Wie es sich nach dem Abdestilliren des Chloroforms zeigte, hatte dasselbe nur eine ganz minimale Menge von Harz aufgenommen, deren unbedeutendes Quantum schon jede weitere Untersuchung überflüssig machte.

Es musste also das dritte Alkaloid, wenn es überhaupt vorhanden war, in den Essigäther hineingegangen sein.

In der That fand sich in den in einem Becherglase freiwillig verdunsteten letzten Essigäthermutterlaugen, zwischen den stark dunkel gefärbten Hydrastinkrystallen, eine kleine Anzahl rundlicher Wärzchen, die schon durch ihr Aeusseres sich von dem Hydrastin deutlich unterschieden. Dieselben wurden mit einer Pipette vorsichtig herausgenommen und zuerst aus Essigäther und dann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Dieser neue Körper unterscheidet sich von dem Hydrastin durch seine leichtere Löslichkeit sowohl in Essigäther, wie auch in absolutem Alkohol. Aus Essigäther krystallisirt er in strahligen, netzförmigen Massen, aus absolutem Alkohol dagegen, in flachen, schwach gelblich gefärbten Drusen resp. Wärzchen, deren reinere Krystalle unter der Loupe farblose, rundliche Drusen von Rädchenform bilden. Der Schmelzpunkt dieses Körpers wurde bei 120° gefunden.

Da das schwefelsaure Canadin[1]) in prismatischen Nadeln krystallisiren soll, so wurde der Rest dieses Körpers in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die filtrirte Lösung

---

1) Amer. Jour. of Pharmacy. Vol. XLVII, 4 Serie. Vol. V, 1875, pag. 481.

längere Zeit über Schwefelsäure im Exsiccator stehen gelassen.

Nach einiger Zeit hatten sich einige schwach gelblich gefärbte, rundliche, grosse, undurchsichtige Krystalle abgeschieden, welche den Schmelzpunkt 226—227° besassen und sowohl die Schwefelsäurereaktion, wie auch mit Goldchlorid, Platinchlorid und Pikrinsäure, Alkaloidreaktionen gaben.

Leider war die Menge der freien Basis sowohl, wie auch in Folge dessen des schwefelsauren Salzes so gering, dass eine Analyse von diesen Körpern nicht ausgeführt werden konnte.

Ob diese alkaloidartige Substanz mit dem von Burt und Hale aus der Hydrastiswurzel isolirtem Canadin in Beziehung steht, muss ich unter diesen Umständen dahingestellt sein lassen, es dürfte daher das definitive Urtheil über die Existenz des dritten Alkaloides der Hydrastiswurzel noch nicht spruchreif und eine weitere Untersuchung nach dieser Richtung hin sehr erwünscht sein.

Vorstehende Untersuchungen wurden in dem pharm.-chemischen Institute der Universität Marburg unter Leitung des Herrn Prof. Dr. E. Schmidt ausgeführt.

Für das rege Interesse und die freundliche Unterstützung, welche Herr Prof. Dr. E. Schmidt meinen Arbeiten stets zu Theil werden liess, spreche ich demselben auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.